



## 鉄鋼業における溶媒抽出法の利用

西 村 山 治\*

### Application of Solvent Extraction in Iron and Steel Making Industry

Sanji NISHIMURA

#### 1. はじめに

互いに混じり合わない2液相間における物質の分配を利用する溶媒抽出法は、金属元素を分離するための最も有力な手段の1つとして知られ、基礎的な抽出プロセスの多くは分析化学の分野で醸成されてきた。溶媒抽出法の工業的な冶金的应用は1940年代初期の高純度を必要とした核燃料工業の分野で、その後高価な非鉄金属製錬の分野で他法にないその有用性を示してきた。最近是一般金属である銅、ニッケル、コバルトおよび亜鉛の製錬工程においてもきわめて重要な単位操作となり、今や酸洗廃酸の回収を基体として鉄鋼業との間にも密接な関係をもつまでに進展してきた。

一次的資源枯渇に対応する手段として、資源の再開発、すなわち、低品位鉱(ラテライト鉱、低品位ボーキサイト)、新資源(マンガン団塊、海水中溶解成分)、副産物(生産工程中に発生する副産物、鉱滓、残渣)等の未利用資源の再開発および資源のリサイクルが考えられるが、溶媒抽出法はその有する数多くの特色のために資源の再開発分野との関連においても、すでに幾多の顕著な成果を挙げているが、今後鉄鋼業における二次的資源、例えば、各種炉から排出されるダスト、スラグ等から有価金属の分離回収にて、すでに非鉄製錬分野で培ってきたその有用性を大いに発揮することが考えられる。本稿では溶媒抽出法の酸洗廃酸回収への利用を基体として、鉄鋼業におけるその利用法の現状と展望を概述する。

#### 2. 溶媒抽出法とは

鉄鋼業に携わる技術者および関連者にとって、溶媒抽出法という技術は従来馴染みがない技術であると考えられるので、溶媒抽出法についておおよその内容と共に、いかなる歴史的背景をもち、また、現在いかなる応用面を開発しているかについて話を進める。

溶媒抽出(solvent extraction)はまた液-液抽出(liq-

uid-liquid extraction)ともいわれ、互いに混じり合わない2液相間における物質の分配を利用する。この2液相は多くの場合、1相が抽出したい目的成分を含む水溶液で、他相は有機抽出剤(extractant)と希釈剤(diluent)とからなる有機溶媒の溶液であるが、ときには抽出反応にて生じた中間生成物を希釈剤に可溶性にし、第3相あるいはエマルジョンの生成を防ぐための抽出剤および希釈剤とは別の第3の有機成分である改質剤(modifier)を含むことがある。

同法の基本的プロセスはFig. 1に示されるが、抽出(extraction, 目的成分を抽出剤により水相から有機相に移す操作)、洗浄(scrubbing, 有機相中に抽出された目的成分はそのままにしておいて、共抽出されたりあるいはまき込まれた不純物を水相に移し除去する操作)、逆抽出または剥離(stripping, back-extraction, re-extraction backwashing, 洗浄された有機相から目的成分を水相へ移す操作)の3つの工程から構成される。ある特定の抽出条件で目的成分のみが抽出される場合には、洗浄プロセスが省略されて逆抽出プロセスに直ちに移行できる。

19世紀においてすでに分析化学の分野で初期の基礎的研究がなされ、以来分析化学の分野で醸成された溶媒抽出法は、今日、石油化学、放射化学、原子核工学、さらに冶金製錬と広汎に利用され、とくに湿式製錬の分野では希小金属から一般金属の抽出、分離、濃縮、回収のプロセスで不可欠の技術になつてきている。溶媒抽出法の工業的な冶金的应用の最初は、既述のように、1940年代初期の高純度を必要とした核燃料工業の分野で、その後幾多の技術的開発、改良を経て、従来技術的に困難であつた高価な非鉄金属の抽出、分離、濃縮、精製を商業的規模で可能にした。現在、新金属と称せられ、21世紀に向けて主たる成長工業と目される原子力工業、電子工業、飛翔工業、化学工業材料にて欠くことのできない金属のほとんどすべては、その製錬工程における抽出、精製工程らにおいて溶媒抽出法を不可欠としている。さら

昭和58年5月6日受付(Received May 6, 1983)(依頼解説)

\* 関西大学工学部 工博(Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho Suita Osaka 564)

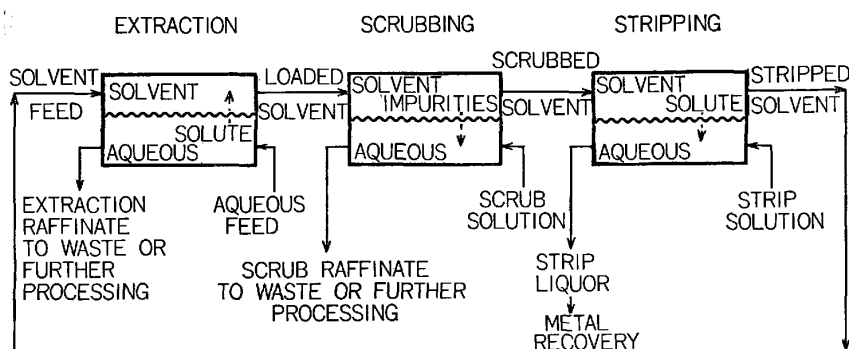


Fig. 1. Fundamental processes of solvent extraction.

に最近の最も注目すべき点は、同法の応用は従来上述のような比較的高価な金属に限られてきたが、抽出技術と安価な選択能力の高い抽出剤の開発により、一般金属である銅製錬をはじめとして、ニッケル、コバルトおよび亜鉛の製錬工程においても、きわめて重要な単位操作となり、後述されるように現在不銹鋼の酸洗廃酸の回収を基体として鉄鋼業との間にも密接な関係をもつまでに進展してきたことである<sup>2)~6)</sup>。

最近鉍石に直接有機抽出剤を接触して、目的成分を選択的に抽出しようとする研究が行われているが、一般には鉍石およびスラグ、スラッジやダストなどのような2次的資源を、浸出剤として鉍酸またはアンモニア溶液を用いて浸出した水溶液、また鉍石をソーダ塩焙焼、硫酸化焙焼して水で浸出した水溶液に有機抽出剤を接触して、目的成分を抽出分離する。また、酸洗廃酸やプロセス溶液の場合、それらの水溶液中の微粉懸濁固形物をろ過したり、遠心分離器や活性炭層などにより除去して清澄液にしたのち、有機抽出剤が接触される。

対象水溶液中にて、目的抽出種が正荷電イオンとして存在するときには、抽出剤としてアルキルリン酸 (D2E HPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)), カルボン酸 (Versatic acid 911, Versatic acid 10) のような陽イオン交換剤として働く有機酸が用いられ、負荷電イオンとして存在するときには、抽出剤として各種アルキルアミン (第1級アミン Primene JMT, 第2級アミン Amberlite LA-1, LA-2, 第3級アミン TOA (tri-octyl amine), TIOA (tri-iso-octyl amine) Alamine 336, 第4級アンモニウム塩 Aliquat 336) のような陰イオン交換剤として働く塩基が用いられ、電気的に中性分子として存在するときには、中性のリン酸エステル (TBP (tri-butyl phosphate), TOPO (tri-octyl phosphine oxide)), アルコール (n-butanol, 2-ethyl hexanol, primary decyl alcohol), dibutyl carbitol, MIB K (methyl isobutyl ketone) のような抽出剤と付加化合物 (例えば  $H^+NO_3^- \cdot TBP$ ) を形成して抽出される。また電気的に中性な金属キレート形成し、水相に不溶であるが、希釈剤には容易にとけるキレート型抽出には、Oxime 系の LIX 63, LIX 64N, LIX 65, LIX

70, SME 529, P5000 シリーズや Oxine 系の Kelex 100, Kelex 120,  $\beta$ -diketone 系の LIX 54, DK 16 抽出剤およびフェノール系の polyol などが用いられる。主要な抽出剤は Table 1 に示される。

抽出操作と同様に、いやそれ以上に逆抽出操作は工業的プロセスとしての見地から重要な操作となってくる。既述のようにある目的成分が抽出剤によつて、よく抽出されるということは、抽出剤と安定な化合物をつくることを意味し、抽出剤を再生して連続的に再使用することがきわめて困難となる。したがつて、抽出と逆抽出サーキットが円滑に操作できるような適度な抽出剤の選定が必要となってくる。一般に使用される高濃度の酸やアルカリによつても、なお有機相から水相へ逆抽出することが困難な目的成分に対しては、原子価の低い目的成分は、一般に原子価の高い目的成分より抽出されにくいことを利用して、有機相中における目的成分の原子価を、電解還元や強力な還元剤、錯化剤らにより低い原子価にして逆抽出を容易にすることが行われる<sup>7)</sup>。

### 3. 鉄鋼業における溶媒抽出法の利用

#### 3.1 Republic Steel プロセス<sup>8)</sup>

溶媒抽出法と鉄鋼業との関連は、1962年に Republic Steel の J.M. ROBLIN と Case Institute of Technology の E.G. BOBALEK が、製鋼工場からの硫酸と硫酸第一鉄を含む酸洗廃酸から再使用可能な硫酸と酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) を、TBP を使用する溶媒抽出法によつて回収可能なことを発表したことに始まる。

このプロセスのフローシートは Fig. 2 に示される。製鋼工場からの硫酸による酸洗い廃液は一般に硫酸と  $FeSO_4$  の水溶液中で、液組成は使用される設備、工場の立地条件によつて変化するが、一般には  $H_2SO_4$  濃度 0.5~10%,  $FeSO_4$  含有量 8~25% である。廃液の従来の処理法は石灰中和法であつたが、幾多の欠点を有した。 $FeSO_4$  および  $H_2SO_4$  を含む廃液はまず酸化塔で酸化される。 $Ca(SCN)_2$  を酸化された廃液中の鉄を錯化するために添加する。その後ケロシン希釈の 25% TBP でチオシアン第二鉄錯塩を抽出する。抽残液 (Raffinate) は  $H_2SO_4$  の水溶液であり、酸洗工場に再循環される。

Table 1. Solvent extraction reagents.

Reagent	Structure or Component	Manufactures
Versatic acid 911} Versatic acid 10}	$\begin{array}{c} R_1 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \backslash \\ R_2 \quad COOH \\ R_1 \text{ and } R_2 = C_3 \sim C_4 \end{array}$	Shell Chemical Co
Primene JMT	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\   \quad   \\ CH_3 - C - (CH_2 - C - )_4 - NH_2 \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	Rohm & Haas
Amberlite LA-1 LA-2	$R_2NH$	Rohm & Haas
Alamine 336 Aliquat 336} Adogen 464}	$\begin{array}{l} R_3N \quad R = C_8 \sim C_{10} \\ (R_3N^+CH_3)Cl^- \quad R = C_8 \sim C_{10} \end{array}$	Henkel Corpn Henkel Corpn Sherex Chemical Co
LIX 63	$\begin{array}{c} OH \quad NOH \\   \quad    \\ R - C - C - R \end{array}$	Henkel Corpn
LIX 64	LIX65 + LIX63	Henkel Corpn
LIX 65	$\begin{array}{c} R \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ OH \quad NOH \end{array} \quad R = C_{12}H_{24}$	Henkel Corpn
LIX 70	$\begin{array}{c} C_9H_{19} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \quad   \\ Cl \quad OH \quad NOH \\   \\ C_9H_{19} \end{array}$	Henkel Corpn
SME 529	$\begin{array}{c} C_9H_{19} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \quad   \\ OH \quad NOH \\   \\ C_9H_{19} \end{array} \quad R = CH_3$	Shell Chemical Co
P 5000 series	$\begin{array}{c} OH \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ R' \\   \\ R \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ OH \quad NOH \end{array}$	Acorga Ltd
Kelex 100	$\begin{array}{c} R \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ OH \quad N \end{array}$	Sherex Chemical Co
Kelex 120	Kelex 100 + P-nonyl phenol	Sherex Chemical Co
LIX 54	$R_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=O) - \text{CH}(R_2) - \text{C}(=O) - R_3$	Henkel Corpn
DK 16	$\begin{array}{l} R_1 = \text{alkyl} \quad R_3 = \text{Branched chain} \\ R_2 = H \text{ or } CN \quad \text{alkyl} \\ RCOCH_2COR' \\ R' = CH_0 \sim 3Cl_0 \sim 3F_0 \sim 3 \end{array}$	Farbnerke Hoechst AG
Polyol	$\begin{array}{c} CH_2OH \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ OH \quad X \\   \\ R \end{array}$	
D2EHPA	$(CH_3(CH_2)_3CHCH_2O)_2P(=O)(OH)$	Mobil Chemical Co Daihachi Chemical Co
TBP	$(RO)_2P=O \quad R = n-C_4H_9$	Union Carbide Albright & Wilson Daihachi Chemical Co
TOPO	$R_3P=O \quad R = n-C_8H_{17}$	Farbwerke Hoechst AG American Cyanamid Co Hokuko Chemical Co

抽出されたチオシアン第二鉄錯塩のアンモニアによる中和剥離は、鉄を分離容易な  $Fe_3O_4$  としての回収を可能にし、アンモニウムチオシアン塩を含む排出液に石灰を

添加すると、 $Ca(SCN)_2$  が再生される。

1日当たり 59 400 gal の廃液を処理する工場に基づく計算から、プロセスに関する正味の回収コストは供給液

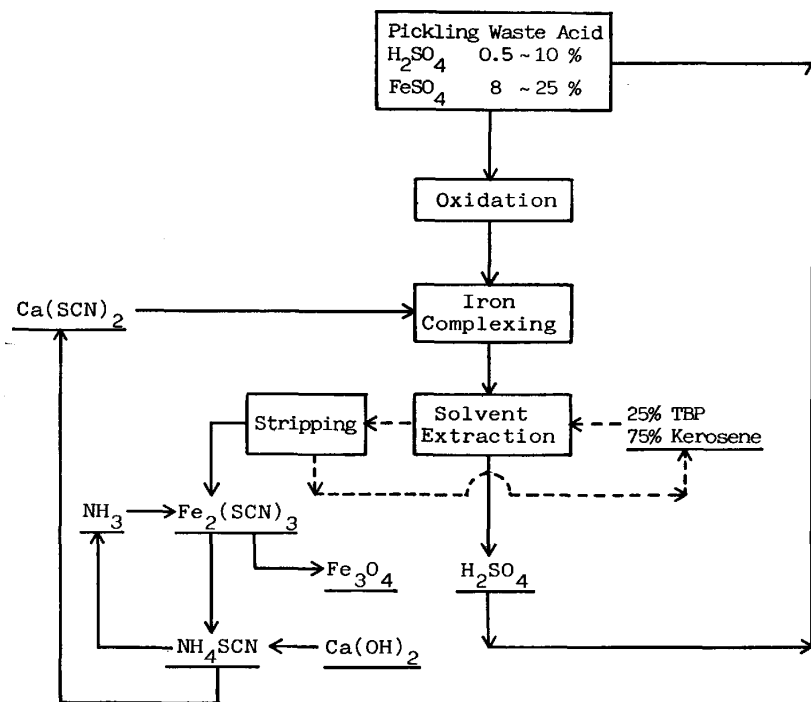


Fig. 2. Republic steel process.

gal 当たり 4.3 セント (1962 現在) で、このコストは多くの場合中和処理と競争でき、しかも酸洗いコストが減少できると報告している。この先駆的なプロセスが工業のプロセスとして稼動されたというその後の報告はないが、鉄鋼業のコークス炉より副生されるロダンアンモンの有効利用をも考慮し、環境汚染防止と資源回収を対象としたまことにすぐれたプロセスであつたと現時点で考えさせられる。

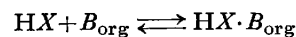
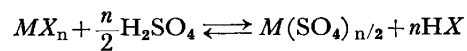
### 3.2 AX プロセス (Söderfors プロセス)<sup>9)~13)</sup>

最初の工業的応用例として、1973 年 10 月からスウェーデンの Stora Kopparbergs 社の Söderfors 工場において、不銹鋼の酸洗い廃酸から TBP を使用する溶媒抽出法により、連続的に再使用可能な硝酸と弗酸との混酸の回収操業を順調に行っている。このプロセスは Chalmers University と Stora Kopparbergs 社の研究グループとの協同研究の下、数ヶ年にわたる実験室およびパイロット研究の成果を基体として開発されたプロセス (AX プロセス) である。

不銹鋼は一般に表面の酸化被膜を除去し、きれいな表面光沢を出すために最終工程において、硝酸と弗酸の混合物による酸洗いが行われる。遊離酸の約 1/2 が消費され、溶解金属が 50~60 g/l に達すると、洗浄効果はなくなる。同法が出現するまで、使用済みの酸洗い廃液中の硝酸および弗酸を回収あるいは再生するのに利用できる実効的な方法は存在しなかつた。従来法であつた石灰中和法は、廃酸中に存在する高価な酸の完全な損失を招くのみならず、可溶性の硝酸塩に伴う重大な環境汚染問題を除去することができず、これに代わる方法として廃酸を蒸発処理する蒸発法が一部採用されてきたが、蒸

発法は蒸発するためのエネルギーを大量に必要とするばかりでなく、高温下に耐える耐食材料を必要とし適切な方法でなかつたために、これらの問題を解決する方法として溶媒抽出法が登場した。

AX プロセスのフローシートは Fig. 3 に示される、硝酸、弗酸のような未解離酸は酸素供与原子を含む有機化合物 (たとえば TBP) と付加錯体を形成する。形成された付加錯体は有機溶媒 (たとえばケロシン) に可溶で、酸は有機溶媒により水溶液から除去でき、酸洗い廃酸中において大部分の溶解金属は、硝酸塩錯体および弗化物錯体として存在している。この廃酸に硫酸を添加すると、 $\text{SO}_4^{2-}$  は金属錯体中の  $\text{NO}_3^-$  および  $\text{F}^-$  のいくらかを置換し、抽出可能な化学種  $\text{HNO}_3$  および  $\text{HF}$  を形成する。



M: 金属, X:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , B: TBP などの抽出剤  
まず約 60°C の廃酸 ( $\text{HNO}_3$  180 g/l,  $\text{HF}$  30~40 g/l) は硫酸添加前にテフロン管熱交換器中の水によつて 20~25°C に冷却され、硫酸添加によつて発生した熱は第 2 番目の熱交換器によつて除去される。硫酸添加後の廃酸はポリエチレン製のキャンドルフィルターで固形粒子を除いたのち、空気作動の脈動多孔板型の高密度ポリエチレン製の抽出塔の頂部に流入される。一方、ケロシン希釈の 75% TBP は抽出塔の底部に導入され、塔内を上に向かつて流れ、水溶液から硝酸と弗酸を付加物錯体として除去する。塔内を下に向かつて流れ塔底から流出する水溶液には主として金属硫酸塩と余剰の遊離硫酸お

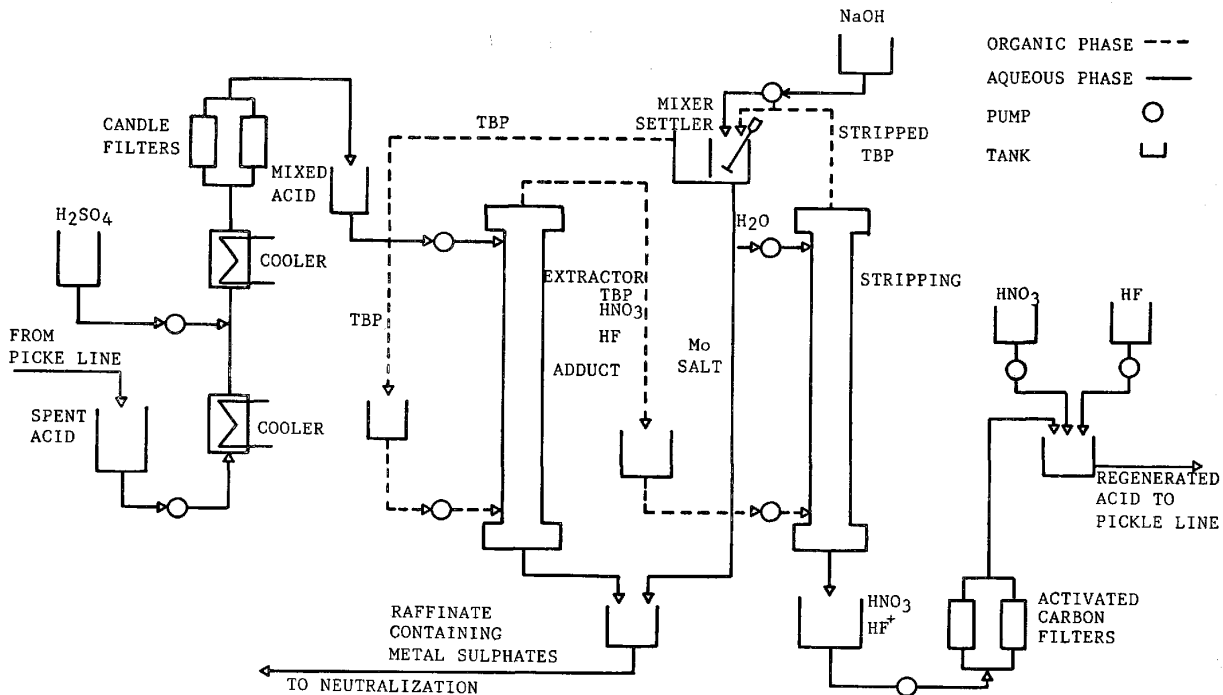


Fig. 3. AX process.

よび金属弗化物が含まれている。抽出塔の頂部から出る TBP と酸の付加物錯体を含む有機相は逆抽出塔の底部に導入され、逆抽出塔の頂部から供給される水により、有機相から硝酸と弗酸が逆抽出除去される。逆抽出塔は抽出塔と同じ構造で、同じ構造材を用いているが、水相と有機相の密度差が抽出工程よりも小さいことを補うために直径が抽出塔より大きい（抽出塔：径 25 cm×高さ 10 m、逆抽出塔：径 35 cm×高さ 10 m）。逆抽出塔から得られる酸混合物は、その中に含まれている TBP の痕跡量を除くために活性炭フィルターを通して、酸洗液に再循環される。廃酸中に Mo が含まれているときには、Mo は Mo 酸として存在するので、一部 TBP により有機相中に抽出され、水にて逆抽出されないの、逆抽出塔の頂部から流出する有機相はミキサーセトラーに流入し、ここで NaOH 水溶液により Mo を除去したのち、抽出塔の底部に再循環される。

抽出工程において、硝酸、弗酸の分配比はできる限り高い方がよく、添加する硫酸濃度の増加と共に増大するが、金属含有量の等量より 20% 過剰の硫酸添加が最適とされている<sup>9)</sup>。また抽出特性は低温が良い。逆に逆抽出特性は高温で良好で、さらに高温は分相性を良くし、分配比を減ずる。抽出工程での回収率は硝酸が 90~95%、弗酸は 60~70% である。TBP の損失は回収酸の l 当たり 0.075 l/h、抽残液の l 当たり 0.025 l/h 程度である。抽出塔および逆抽出塔の単位面積当たりの全生産量はそれぞれ、約 3.5 l/h/cm<sup>2</sup> と 1.5 l/h/cm<sup>2</sup> である。

AX プロセスの連続操業経験に基づき、下述の特色が確立されている。

1) 酸洗い工程において、以前損失されていた硝酸の 90~95%、弗酸の 60~70% が再生され、再利用の可能性。

2) 再生酸に金属が含まれない。

3) 常時一様な酸洗い条件が得られ、酸洗速度が増大、その結果、一貫して高良質の表面が大きい生産能力で得られる。

4) 中和された産廃物中の可溶性硝酸塩は従来法（石灰中和法）の 100~150 g/l から約 5 g/l に減少。

5) エネルギー消費は低く、廃酸 10 l 当たり 1 kW。

6) 連続操業が容易、自動制御も容易。

7) 維持費、補修費が低い。

### 3.3 日新プロセス<sup>14)15)</sup>

わが国においても、新技術開発事業団の助成をうけ、日本ソレックス社と日新製鋼とが共同で、1976 年 4 月から“溶媒抽出法によるステンレス鋼の酸洗廃液処理技術”の開発、実用化に着手した。日本では、廃水処理の過程で生成するスラッジの投棄費用がかさむことから、前述の AX プロセスのように、重金属イオンの化学種変換のために硫酸を添加する方法は、重金属の水酸化物や未回収の F<sup>-</sup>により生成する CaF<sub>2</sub>、これに CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O が増加する恐れのある処理法を採用することができなかつた。このために溶解度の高い CaCl<sub>2</sub> を生成する塩酸を添加する方法が考えられた。塩酸の添加は第二塩化鉄錯体の生成をまねき、TBP により硝酸や弗酸より優先的に有機相に抽出される危険があつたが、硝酸や弗酸と共に有機相に抽出される鉄塩化物錯体を選択的に除去する方法を開発することによつて解決された。その

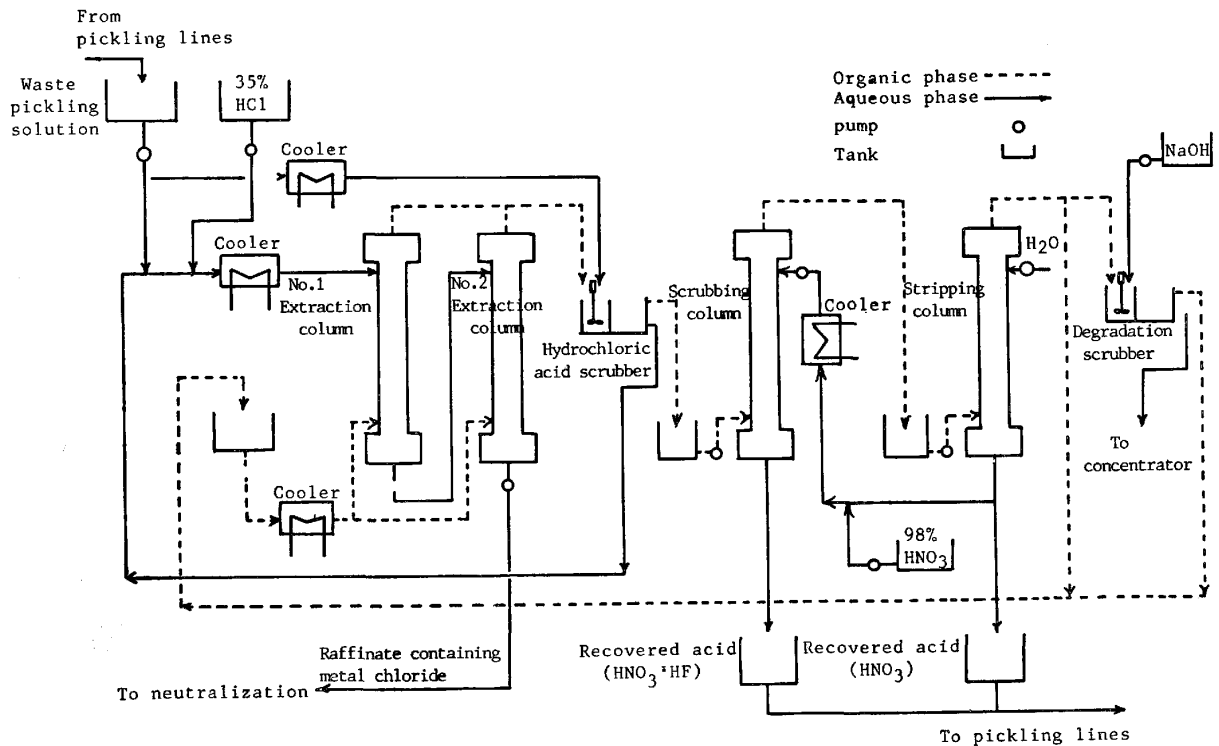


Fig. 4. Nisshin process.

他幾多の技術的諸問題を両者は技術的新規性と改善くふうともつて解決し<sup>14)</sup>、1978年12月に事業団の開発成功認定を得て、現在、周南製鋼所にて順調に長時間連続稼動している。

このプロセスのフローシートは Fig. 4 に示される。酸回収率は硝酸 90% 以上、弗酸 70% 以上で非常に安定しており、回収混酸は硝酸 120~200 g/l、弗酸 2~10 g/l、回収硝酸単酸は 130~200 g/l で再使用に際して問題はない。

日新製鋼は不銹鋼の酸洗いを硝酸と弗酸の混酸と硝酸の単酸の組み合わせで行っている。既述のように AX プロセスでは硝酸と弗酸の混酸の形で回収しているが、本プロセスは硝酸と弗酸の分別回収技術を確立することにより、混酸と純硝酸の両方を回収し、回収硝酸中に混入する弗酸が 50 ppm 以下という非常に低い値であり、硝酸槽での使用を可能にしている。前述のように酸洗廃液中の金属化合物の置換用に塩酸を使用しているが、回収酸中の塩酸の濃度は 50 ppm 以下で何ら問題を生じていない。しかも AX 法の硫酸と比較して、塩酸を使用することにより、抽残液を消石灰にて中和処理した後のスラッジ発生量が少なく、廃棄物処理の観点からも優れている。主要酸回収設備としては高密度ポリエチレン製の脈動型多孔板塔の抽出塔（径 50 cm × 高さ 15 m）2基、洗浄塔（径 70 cm × 高さ 15 m）1基、逆抽出塔（径 80 cm × 高さ 15 m）1基で、AX 法に比して非常に大型装置で、廃酸 30 m<sup>3</sup>/D の処理能力を有する。

### 3.4 SIR プロセス<sup>1)16)</sup>

#### 3.4.1 SIR プロセス

既述の工業的規模で操業されている AX 法および日新法の廃酸回収は、廃酸中に含まれている比較的小量の鉄、ニッケル、クロム等の金属を抽出除去しないで、大容量の硝酸および弗酸を抽出回収する非効率的なプロセスである。含有されている金属の主要部をなす鉄のみを抽出除去すれば、そのまま廃酸は再使用が可能なのであるが、従来の溶媒抽出技術では、一見簡単なこの問題が解決できなかった。その主な理由は、Fe<sup>3+</sup> イオンはほとんどすべての酸性抽出剤により、共存する他の金属イオンより優先的に抽出される (Fig. 5, 6 参照)。このことは鉄が抽出剤ときわめて安定な化合物をつくることを意味し、有機相中の鉄を水相に逆抽出し、有機抽出剤を連続再使用することがきわめて困難となる。この問題を解決するためには、他の金属より優先的に抽出された（他の金属からの分離精製を意味する）鉄を含む有機

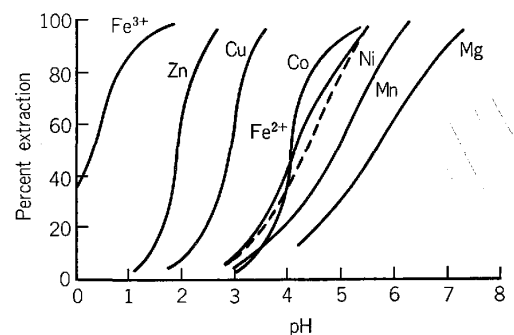


Fig. 5. Extractability of D2EHPA.

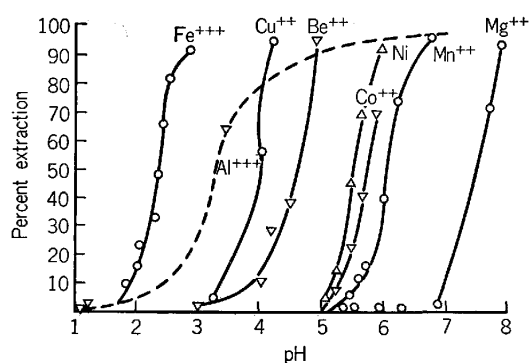


Fig. 6. Extractability of versatic acid 10.

抽出剤から、容易に鉄を水相に逆抽出し、しかもその逆抽出剤が再使用できるような逆抽出技術の確立が、いろいろな水溶液中の鉄を優先的に抽出できる抽出技術とともに必要となる。またこの問題を解決することは、鉄を高純度のものとして回収し得ることを意味し、これによって付加価値の向上による経済性ある鉄回収技術の可能性を指針するものと考えられた。

鉄イオンを優先的に抽出除去することにより、酸を回収したり、また共存する他の有価金属の回収率の向上に利用でき、さらにつぎの工程で少ない費用で高純度な金属鉄や酸化鉄を系外にとり出すことが可能となれば、高純度な金属鉄や酸化鉄の付加価値から経済性が向上し、単に酸回収だけでなく、いろいろな製錬分野で広汎に利用できるものと考えられる。

日本ソレックス社と筆者の研究室は、前述した日新プロセスの開発過程で、鉄と結合している弗素が回収できないことが、この硝酸、弗酸回収プロセスの経済性を著しく低下させていることから、まず不銹鋼酸洗液から鉄を除く研究から始めた。とくに鉄イオンと共に有機相に抽出される弗化鉄錯イオンの取り扱いに困り、これがまた有効な鉄の逆抽出剤発見の手がかりとなった。

開発された SIR 法 (Solvent Extraction using Iron Removal Process 溶媒抽出による除鉄法) とは、いろいろな金属を含む多種多様な水溶液から、溶媒抽出法により鉄イオンの選択的抽出、弗素アンモニウム化合物による逆抽出と同時にアンモニウム鉄弗化物結晶の析出およびアンモニウム鉄弗化物結晶の水素気流中、または空気中における熱分解反応による高純度金属鉄粉または酸化鉄粉の生成および分解生成ガスの吸収による逆抽出液の回収から構成され、そのフローシートは Fig. 7 に示される。

水溶液中の鉄イオンを抽出する抽出剤として、H型の交換基を有するアルキルりん酸系およびカルボン酸系抽出剤が代表的なものである。価格、溶解度、化学的安定性、蒸気圧および抽出特性から、アルキルりん酸系抽出剤が利用しやすい抽出剤で、一例として D2EHPA は、塩酸、硫酸、硝酸+弗酸の強酸領域からも  $\text{Fe}^{3+}$  イオン

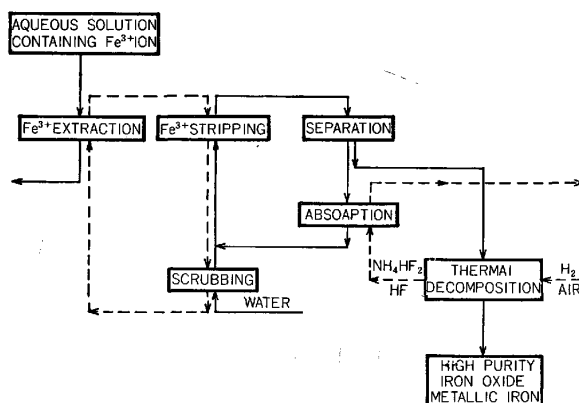
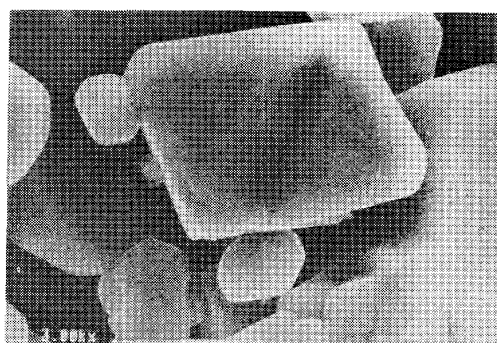


Fig. 7. Fundamental flowsheet of SIR process.

Photo. 1. Electron-microscope photograph of  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  crystal ( $\times 3000$ ).

をよく抽出でき、硫酸、塩酸、硝酸、硝酸+弗酸の回収が可能となるだけでなく、広範囲の酸性領域で共存する他の金属イオンと分離して、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンのみが優先的に抽出できるので、普通鋼、特殊鋼の表面処理に使用された廃酸は、高純度の鉄を得る原料として考えることができる。これは廃酸を回収することによる環境汚染防止と、酸洗工程における酸洗液の管理をも同時にできる。

前述のように抽出しやすいことは、逆に有機相から水相への逆抽出が困難なことを示し、従来からアルキルりん酸に抽出された鉄の逆抽出は至難の技術であったが、 $\text{HF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 等の弗化物を含有する水溶液による有機相に抽出された  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの水相への効果的な逆抽出の可能性が実験からも確かめられ、とくに  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  の逆抽出特性がすぐれていることが見出された。有機相に抽出された鉄は  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  によって逆抽出され、水相中に高純度の  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  を生成すると同時に、抽出剤は再生され抽出工程に再使用される。逆抽出時に生成される  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  の水相への溶解度を利用して、適当な晶析条件を選ぶことにより、いろいろな大きさの安定な結晶を取り出すことができる。Photo. 1 は  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  結晶の電子顕微鏡写真 ( $\times 3000$ ) を示す。 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  の結晶成長速度が大きく、再結晶が容易なことから、再結晶操作をくり返すことにより高純度鉄が得られる。水素気流中での  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  の熱分解は Fig. 8 に

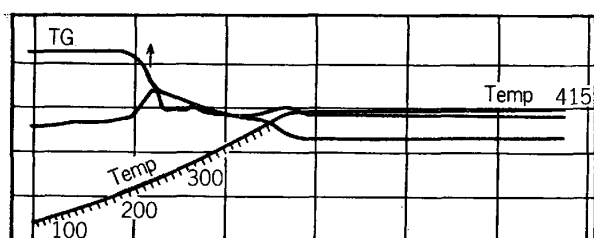


Fig. 8. Thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  in  $\text{H}_2$  stream.

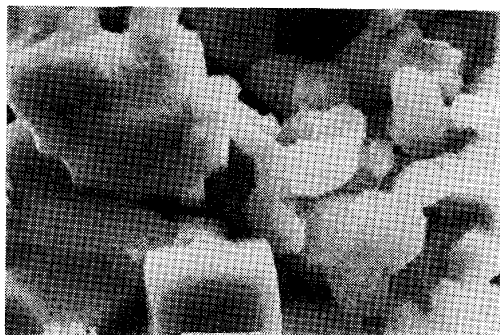


Photo. 2. Electro-microscope photograph of metallic iron powder ( $\times 10\,000$ ).

示される。反応は  $180^\circ\text{C}$  前後から開始し、 $380^\circ\text{C}$  前後で終了する。得られた金属鉄粉の電子顕微鏡写真 ( $\times 10\,000$ ) を Photo. 2 に示す。また空気中における加熱分解も、水素気流中とほぼ同じ温度、速度で、終了温度も同じ  $380^\circ\text{C}$  前後である。  $50\sim 70\ \mu$  の結晶から  $0.5\ \mu$  前後の金属鉄粉または酸化鉄粉が得られる。分解により生成した  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{F}$  ガスは水で吸収し、再び有機相中の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの逆抽出用として循環再使用される。このことは逆抽出に使用した  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  はリサイクルでき、水溶液中の鉄イオンを金属または酸化物にして固定するのに、加熱分解に要するエネルギーと雰囲気のための水素または空気を必要とするだけで可能である。本法によつて製造された金属鉄粉および酸化鉄粉の化学的特性および磁性特性を主体とした物理的特性については、現時点ではほとんど研究されておらず今後の研究に待つところが大きい。

### 3.4.2 SIR プロセスの応用<sup>17)18)</sup>

#### (1) 不銹鋼酸洗廃液より硝酸、弗酸の回収

既述の工業化されている AX プロセスや、日新プロセスの前端に SIR プロセスを設ける方法であり、フローシートは Fig. 9 に示される。

廃酸中に含まれる重金属の約 70% は鉄分であり、この鉄分は廃酸中で主として  $\text{FeF}_2^+$ ,  $\text{FeF}_3^+$  等の錯イオンとして存在すると考えられる。酸洗力は酸洗液中の遊離 HF 濃度が大きく関与していることから、有機抽出剤による廃酸中の鉄イオンの抽出除去は酸洗力を大幅に回復させる効果があり、除鉄処理した酸の大部分は酸洗工程にくりかえすことができる。有機抽出剤中に抽出された

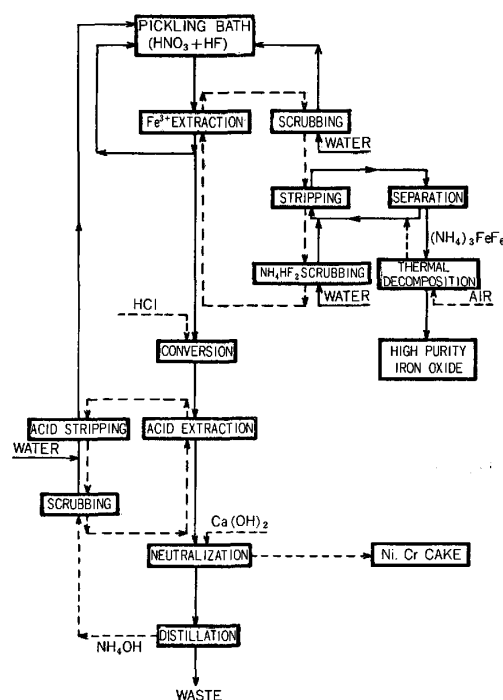


Fig. 9.  $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$  recovery process using SIR process.

鉄分は逆抽出操作によりアンモニウム鉄弗化物結晶として回収され、空気中または水素中における加熱分解操作により付加価値の高い高純度酸化鉄粉または金属鉄粉として回収される。廃酸中に蓄積されるニッケル、クロムの中、とくに除鉄処理酸中に弗化物錯イオンとして存在すると考えられるクロムの増加量に見合う酸量を、つぎの酸抽出工程へ導き、硝酸、弗酸を抽出回収することが必要となる。酸抽出工程への抜き出し量は、酸洗する鋼種によつても異なるが、通常除鉄処理酸量の 25~30% に相当し、前述の AX プロセスや、日新プロセスに相当する工程で処理する酸量は著しく減少されることになる。

酸抽出工程では鉄イオンが存在しないので、金属塩の変換のために添加される硫酸または塩酸量は少なく、しかも HF の抽出回収量が大幅に向上する利点が見られ、さらに、酸抽出後に中和により生成するスラッジは  $\text{CaF}_2$  の量が少なく、鉄を含有しないためニッケル、クロム等の有価金属の含有量は大きくなり、これら金属の回収が経済的に可能となる。以上のようにプロセス全体としてクロズドシステム化され、従来法の AX プロセスおよび日新プロセスに比べて著しく経済性が改善される。

この SIR プロセスとその応用については、日新プロセスと共に昨年 7 月米国鉄鋼協会の主催の下、Pittsburgh で開かれた不銹鋼酸洗廃酸の再循環に関する会合で発表され、大いなる関心が寄せられた。本プロセスは新技術開発事業団の助成を受けて、川崎製鉄と日本ソレックス社とが共同で、千葉製鉄所内に建設された工業的規模のプラントを 1982 年 10 月から試験操業中である。



(2) 普通鋼酸洗廃液より塩酸、硫酸の回収

塩酸酸洗槽から排出される重金属を多量に含有する廃塩酸から再利用可能な塩酸を回収する方法として、現在加熱熱分解法が一般に利用されているが、大量の水を蒸発させることからエネルギー消費量が大きく、このエネルギー消費量を軽減させるために、酸洗槽中の鉄濃度をできるだけ高める努力が酸洗ラインで行われている。また大量の水とともに発生する塩酸ガスによる装置の腐食が著しく、補修費がかさむことや装置の稼働率の低い等の欠点を有している。

硫酸酸洗液からの廃硫酸の回収法としては、真空蒸発濃縮法による  $FeSO_4 \cdot nH_2O$  の結晶としてとり出す方法が一般に採用されているが、副生する硫酸鉄の処理が未解決である。

上記の欠点を克服するものとして、SIR 法を適用すると廃酸中の鉄イオンの濃度に関係なく、しかも常温で鉄(廃塩酸、廃硫酸中の鉄イオンは一般に  $Fe^{2+}$  イオンとして存在するので、抽出前に  $Fe^{3+}$  イオンに酸化する工程が必要となる)を選択的に抽出除去し、逆抽出、加熱分解操作を経て、付加価値の高い高純度金属鉄粉または酸化鉄粉として回収すると同時に、塩酸または硫酸を再生再利用することが可能で、さらに酸洗液中の鉄濃度に見合う有機溶媒の循環量を維持すれば、十分除鉄ができるため酸洗工程における酸洗浴の管理が容易となる。

(3) 亜鉛含有ダストの処理及び亜鉛めつき液の浄液  
高炉、電気炉等の鉄鋼業の各所より排出される集塵器ダストの中には、亜鉛、鉄、錫等の重金属が多量に含有されているため、この微粒子な廃棄物を製鉄原料として

くり返し使用することは一般には困難である。また亜鉛製錬企業では亜鉛の含有量が低いこと、不純物の量が多いことからこの廃棄物処理を拒んでいる現状である。一方、鉄鋼業では、硫酸浴や塩化物浴による連続亜鉛めつきラインが稼働しており、浴中で生成する  $Fe^{3+}$  イオンの除去が必要とされている。

亜鉛含有ダストに SIR 法を応用するには、つぎの2つの方法が考えられる。適当な鉱酸でダストを浸出し、酸化性の酸の場合は浸出液中の鉄は  $Fe^{3+}$  イオンとして存在するのでそのまま、非酸化性の酸の使用の場合には、浸出液中の鉄分を酸化して  $Fe^{3+}$  イオンとして、これらの浸出液に SIR 法を適用し、高純度酸化鉄粉または金属鉄粉を回収すると同時に、除鉄工程からの抽残液の pH 値を調節して、その液中に存在する亜鉛を酸性りん酸エステル抽出剤で抽出し、有機相中に抽出された亜鉛の逆抽出は最終的に望まれる亜鉛生成物に応じて、例えば金属亜鉛として所望される時には電解採取尾液で逆抽出し、その後電解採取で電解亜鉛を得る。また亜鉛めつき用の硫酸亜鉛、塩化亜鉛が望まれるときには、逆抽出液として硫酸または塩酸が用いられる。

他の方法はダスト処理そのものにも利用されるが、ダストと電気亜鉛めつき液の浄液との同時処理法として適する方法で、そのフローシートは Fig. 10 に示される。ダストの中の亜鉛は大部分が  $ZnO$  の形で存在し、残部は  $ZnFe_2O_4$  (亜鉛フェライト) の形で存在する。最近の研究によると、 $ZnO$  は酸性抽出剤である適切な有機酸抽出剤によって直接選択的に浸出され、有機相に移行する。 $PbO$  や  $CdO$  を多く含有するダストを処理する

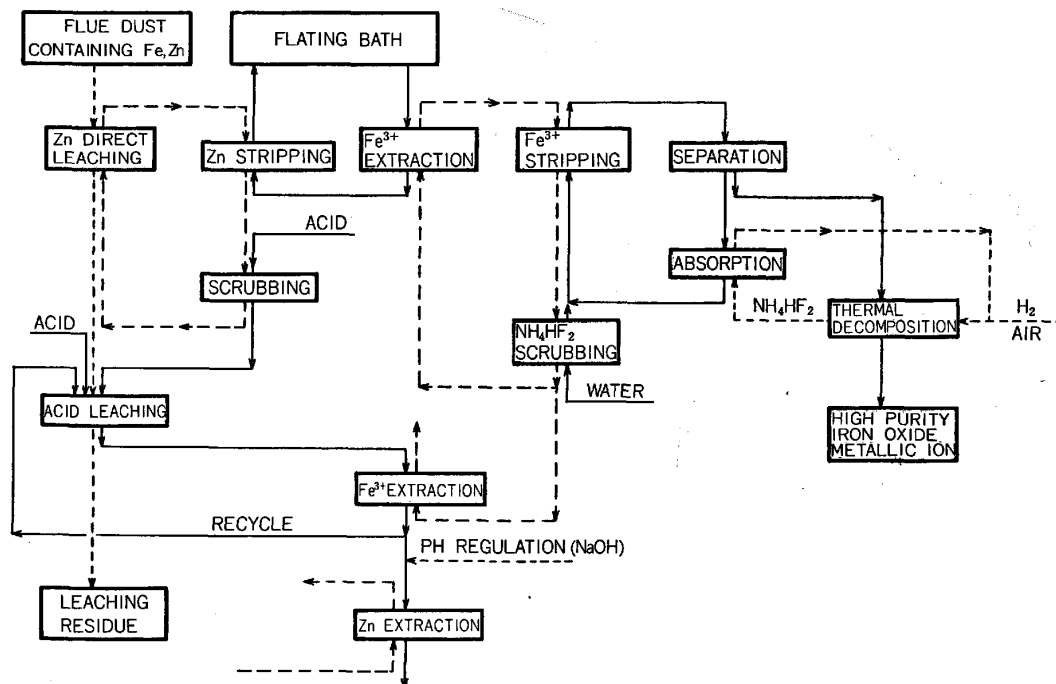


Fig. 10. Treatment process of zinc containing dust and zinc galvanizing solution using SIR process.

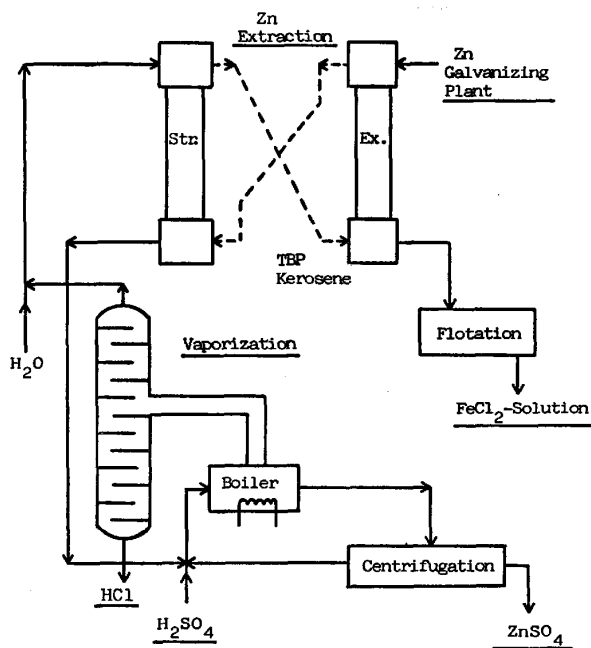
場合、一部 Pb, Cd が Zn と共に有機相に抽出されるが、適当な水溶液で有機相を洗浄することにより除去できる。ダスト中に含有される Fe, Mn, F, Cl 等の抽出特性は Zn, Pb, Cd に比較して小さく有機相を汚染することは少ない。

有機相中に抽出された Zn は、Fig. 10 に示されるように亜鉛めつき液中の不純物である  $Fe^{3+}$  イオンを SIR 法で抽出処理し、pH 値が低くなつた抽残液で逆抽出し、逆抽出液は亜鉛分を増大し、pH 値が上昇しめつき槽に再循環される。

ダスト中の Zn フェライトは有機酸抽出剤により直接浸出されずに浸出残渣中に残留し、この残渣には有機溶媒が多量に付着しているため、フローシートに示されるように強酸で再溶解して回収することが必要となる。強酸による浸出液には、亜鉛イオンよりも鉄イオンが多くなるのが一般的で、この液は前述の第 1 の方法と同様に処理される。この方法の長所は第 1 の方法に比較して、ダスト中の亜鉛を溶解するために使用される鉱酸(塩酸、硫酸、硝酸)を大幅に節約できることと、同時に溶解した酸の中和費用が軽減できることである。

### 3.5 MeS プロセス<sup>19)</sup>

電鍍工業からの酸洗廃液は大量の Fe, Zn (20~150 g/l) および過剰の塩酸を含む。もし廃液から Zn を除去できるならば、その結果生じる純粋な  $FeCl_2$  溶液は公共汚水処理用のための凝集剤としてあるいは既存の熱分解法によつて塩酸と鉄の酸化物に変換できる。 $FeCl_2$ -HCl 酸洗廃液から亜鉛の除去回収のパイロットプラントが現在オランダで操業されている。Fig. 11 に示されるプロセスは 2 つの部門から構成される。



Ex.: Extraction Str.: Stripping  
Fig. 11. MeS process.

1. 溶媒抽出部門：亜鉛が酸洗廃液から抽出され、その後逆抽出液へ移行される。

2. 蒸発部門：逆抽出液を熱的にストリップすることにより、硫酸亜鉛と塩酸を製造する。

亜鉛を含む酸洗  $FeCl_2$ -HCl 液はケロシン希釈の TBP を含む有機溶媒と脈動塔中で向流接触される。亜鉛は TBP と結合して金属有機錯体を形成し、有機溶液中にとける。 $Fe^{2+}$  イオンとして存在する鉄は TBP と可溶性金属有機錯体をほとんど形成せず、そのためごく僅かしか抽出されない。亜鉛を含まない  $FeCl_2$  酸洗液は浮選ユニットを通してとり出され、さらに処理されて例えば凝集剤となる。

有機溶媒は第 2 の脈動塔中で水で逆抽出される。亜鉛の金属有機錯体は分解され、その結果生じた  $ZnCl_2$  は水溶性の逆抽出液へ移行する。有機溶媒は抽出ユニットへ再循環される。 $ZnCl_2$  と HCl を含む逆抽出液は硫酸添加後、蒸発部門へ送られる。

蒸発部門は直接あるいは間接的に加熱されるボイラーからなり、蒸留塔に連結されている。ボイラー中において、HCl と水は蒸発し、蒸気は蒸留塔中で塔の底部から HCl-水の共沸混合物としてとり出され、また塔の頂部からはスチームとしてとり出され両者は分離される。スチームは凝縮されて水となり、逆抽出塔へ逆抽出液として再循環される。ボイラー中で硫酸と  $ZnSO_4$  の濃度は増大し、その結果として  $ZnSO_4$  は沈殿し、遠心分離によつて母液から分離される。母液はボイラーへ再循環される。年間  $6000 m^3$  の酸洗廃液を処理し、年に  $ZnSO_4$  1200 t, 6MHCl 500 t を回収する MeS 法の設備費は US \$ 800 000, 操業費 US \$ 250 000 (労務費を除く) と計算されている。

### 3.6 含チタン鉄鉱石から有価金属 (V, Cr) の回収

中国においては V を含む titaniferous iron 鉱石を  $Na_2SO_4$  と  $1250 \sim 1280^\circ C$  で焙焼後、水で浸出した浸出液の pH は 8.6, 溶液中の珪酸塩はまず酸調整によつて除去される。精製された水溶液は有機相中に V を移行させるために、室温で、5~10 min, 10% N-1923 (第 1 級アミン)-ケロシン混合物と混合される。硫酸が水溶液中の V 含有量に基づいて抽出の間に添加される。pH 8.2 で V と Cr の分離効率 (V の分離係数と Cr の分離係数の比) は約 770 である。有機相は共抽出された Cr 含有量を減少させるために  $NaVO_3$  溶液で洗浄される。V 抽出工程からの洗浄液と抽残液を合体し、Cr を抽出除去するために第 1 級アミン-ケロシン混合物で抽出する。硫酸がまた水溶液中の Cr 含有量によつて、抽出の間に添加される。

V と Cr を抽出した有機相は共に 1 段で、要求される生成物が Na 塩であるか、酸化物であるかによつて、 $Na_2CO_3$  あるいは  $(NH_4)_2CO_3$  で逆抽出される。逆抽出後、V 抽出からの有機溶媒は再び抽出工程に再循環され

る。Cr 抽出工程からの逆抽出された有機溶媒は Cr 抽出工程からの抽残液と接触される。硫酸が有機相の酸濃度を約 0.2 g 等量/l に維持するために添加される。Cr 抽出からの抽残液は pH 3~4 で Cr 約 100~200 ppm を含むが、有機溶媒との接触後、V と Cr の全量は pH 約 7.0 で 10 ppm 以下に減少する。有機溶媒は Cr 抽出のために再循環される。Ammonium metavanadate と Ammonium dichromate は焙焼してそれぞれ  $V_2O_5$  および  $Cr_2O_3$  を得ている。

一方、カナダでは、St. Lawrence 河の北岸にある Mingan 鉱床から産出する titaniferous magnetite で、Fe 5.1, Ti 7, V 0.22, Al 4.8, Cr 1.9, Si 0.65% からなる分析値を有する磁選精鉱を 50%-200 mesh に粉碎し、lignosol 粘結剤を添加して、22.5 重量 %  $Na_2CO_3$  と混合し、 $-\frac{3}{8}'' + 10$  mesh のペレットをつくり、1025°C で 3 h 空气中で焙焼する。焙焼物に NaOH を焙焼物 t 当たり 65 lb 加えて、90°C, pH 5 で、2 h 浸出し、V 約 91%, Cr 85%, Al 75% が浸出回収される。

Cr の抽出は 5~10% isodecanol を含む Shellsol 140 (Shell 化学製、比重 0.786, パラフィン 55%, ナフテン 41%, 芳香族 4%) のような脂肪族希釈剤中 0.2 M Adogen 464 を使用して、50°C, 7 段のミキサーセトラで行われる。洗浄は 5 g/l Cr を含む  $Na_2CrO_4$  により 4 段で行われる。逆抽出は 1~5 M NaCl により 4 段で行われる。その後制御された蒸発と晶析により、 $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$  として回収される。

V の抽出は 10 容量% isodecanol を含む Shell 140 ケロシン中の 0.2 M Adogen 464 を使用して、4 段で行われる。洗浄は  $NaVO_3$  を用い 4 段で行われ、逆抽出は  $NH_3$  10 g/l, および  $NH_4Cl$  140 g/l を含む逆抽出剤で行い、Ammonium metavanadate  $NH_4VO_3$  として沈澱回収される。

#### 4. おわりに

溶媒抽出剤は希小金属、一般非鉄金属の湿式製錬の分野にて非常に重要な単位操作としての、その位置付けをすでに示してきたが、また本稿で記述されたように鉄鋼業においても、不銹鋼の酸洗廃液の回収においてすでに工業的規模での溶媒抽出工場が効率よく稼動されている。さらに今後普通鋼の塩酸酸洗廃液の回収、含亜鉛ダストから亜鉛、鉄の回収、連続亜鉛めつき液の浄液、V, Cr, Nb 等の高価な有価金属を含む鉄鉱石から、それらの有価金属の回収プロセス等において、後述されている同法の特徴を大いに発揮して活用されることが必然的に期待される。

しかし、他の技術と同様に必ずしもオールマイティの技術ではなく、ここ数年間に技術的にも経済的にも大きな飛躍を遂げるることによって、その利用分野を拡大し

つつあるが、技術的にも商業的にもまだまだ研究開発されねばならない問題が残されている。しかし、同法の特徴である常温操作による使用耐食材料の選択の容易さ、速い反応速度、単純な構造の装置に基づく連続操作、自動制御化の容易さ、少ないエネルギー消費、使用する溶媒等の試薬の回収再利用および廃酸、含有金属の分別回収に基づくクロズドシステム化の容易さ等は、今日また今後我が国において最も重要視される資源リサイクルおよび省エネルギーの観点からしても、同法の今後の発展を約するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 西村山治, 宮谷義六: 技苑, 35 (1983), p. 16
- 2) 西村山治: 水曜会誌, 19 (1979), p. 109
- 3) S. NISHIMURA: Extraction metallurgy '81, The Institution of Mining and Metallurgy (1981)
- 4) 西村山治, 芝田準次: 浮選, 23 (1976), p. 64
- 5) 西村山治: ケミカルエンジニアリング (1981), p. 27
- 6) 西村山治: 化学工学, 41 (1977), p. 17
- 7) 西村山治: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 311
- 8) Chem. Eng. News, 38 (1962), p. 82
- 9) J. RYDBERG, H. REINHARDT, B. LUNDEN, and T. HAGLUND: Proceedings of the International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago (1973), p. 589
- 10) U. KUYLERSTIERNA and H. OTTERTUN: Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Lyon (1974), p. 2803
- 11) J. H. DEMPSTER and P. BJOERKLUND: CIM Bulletin, Feb., (1975), p. 94
- 12) H. MÜHLBERG and G. BJÖRLING: Stahl Eigen, 95 (1975), p. 639
- 13) H. REINHARDT: Chemistry and Industry, 1. March (1975), p. 20
- 14) 山本昭雄, 土井栄一, 藤田昭正, 藤脇保文: 日新製鋼技報, 40 (1979), p. 49
- 15) Y. FUGIWAKI: Submitted paper to "Recycle of Waste Acid from Stainless Steel Pickling Meeting" held by AISI, Pittsburgh, July 7-8 (1982)
- 16) 西村山治: 金属, 52 (1982), p. 44
- 17) S. NISHIMURA and M. WATANABE: Submitted paper to "Recycle of Waste Acid from Stainless Steel Pickling Meeting" held by AISI, Pittsburgh, July 7-8 (1982)
- 18) 日本ソレックス技術資料: 産業廃棄物より高純度酸化鉄 (金属鉄) および酸の回収方法, 6月 (1982), p. 1
- 19) H. REINHARDT: Proceedings of the International Symposium Waste Treatment and Utilization Theory and Practice of Waste Management, July 5-7 (1978), p. 83
- 20) S. C. YU, S. S. MENG, and C. Y. CHEN: ISEC '80, Liege, (1980), 80-132
- 21) G. M. RITCEY and R. H. LUCAS: CIM Special Volumn 21 (1979), p. 520